

PACS numbers: 62.20.Qr, 68.37.Hk, 68.55.Nq, 81.05.uj, 81.15.Pq, 81.40.Pq, 81.65.Lp

Структура и свойства композиционных электролитических никелевых покрытий, полученных импульсным током

В. В. Дудкина, В. А. Заблудовский, Э. Ф. Штапенко

*Днепропетровский национальный университет
железнодорожного транспорта им. Академика В. Лазаряна,
ул. Лазаряна, 2,
49010 Днепропетровск, Украина*

Исследованы композиционные электролитические покрытия (КЭП), осаждённые импульсным током из сульфатного никелевого электролита, содержащего частицы ультрадисперсных алмазов (УДА). Рассмотрено влияние параметров импульсного тока при электролитическом нанесении никелевых покрытий на структуру и механические свойства КЭП, содержание и распределение соосаждённых частиц наноалмаза в металлической матрице. Результаты исследований показывают, что использование соединений частиц УДА с модифицированной поверхностью никеля повышает микротвёрдость и износостойкость никелевых покрытий.

Досліджено композиційні електролітичні покриття (КЕП), осаджені імпульсним струмом із сульфатного нікелевого електроліту, що містить частинки ультрадисперсних діамантів (УДД). Розглянуто вплив параметрів імпульсного струму при електролітичному нанесенні нікелевих покриттів на структуру і механічні властивості КЕП, на вміст і розподіл співосаджених частинок нанодіаманту у металевій матриці. Результати досліджень показують, що використання з'єднань частинок УДД з модифікованою поверхнею нікелю підвищує мікротвердість і зносостійкість нікелевих покриттів.

Composite electrolytic coatings (CECs) precipitated by pulse current from nickel sulphate electrolyte containing ultrafine diamonds (UFDs) is investigated. The influence of parameters of pulsed current during the electrolytic deposition of nickel coatings on the structure and mechanical properties of the CECs as well as on the content and distribution of the co-deposited nanodiamond particles within the metal matrix is considered. The results show that the use of the joining of UFDs with modified nickel surface increases microhardness and wear resistance of nickel coatings.

Ключевые слова: механические свойства, частицы ультрадисперсных алмазов, композиционные электролитические покрытия, импульсный ток.

(Получено 2 февраля 2015 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Использование ультрадисперсных алмазов (УДА) в качестве добавок позволяет получить композиционные гальванические покрытия, которые обладают рядом эксплуатационных преимуществ, например, таких как улучшенная износостойкость и повышенная микротвёрдость [1–5]. Во время осаждения взвешенные частицы УДА взаимодействуют с поверхностью растущего покрытия благодаря гидродинамическим, электростатическим и молекулярным силам, внедряясь в металлическую матрицу. Этот процесс приводит к созданию композиционного электролитического покрытия.

Традиционные методы электроосаждения позволяют изменять свойства и структуру покрытий благодаря разработке новых электролитов, введению поверхностно-активных веществ, подогреву и перемешиванию растворов, что не всегда дает возможность получать покрытия с необходимым комплексом свойств. Поэтому представляет большой интерес импульсный электролиз — один из наиболее эффективных способов электроосаждения функциональных (с необходимым комплексом свойств) покрытий.

Для исследований был выбран электролитический никель. Выбор металла связан с тем, что электролитический никель широко используется для производства защитных покрытий на деталях и оборудовании в машиностроении и медицине. Для улучшения качества металлических покрытий, а именно, упрочнения поверхности деталей с целью увеличения ресурса работы механизмов, деталей и пар трения, мелкие твёрдые частицы используют в качестве структурированных добавок электролитов. Частицы УДА, образующиеся при детонации взрывчатых веществ, используются в качестве таких добавок.

Таким образом, комплексным решением проблемы упрочнения поверхности является модификация металлической матрицы частицами дисперсной фазы с получением композиционных электролитических покрытий, а также использование для электролиза импульсных токов.

Цель данной работы — исследование структуры и механических свойств композиционных электролитических никелевых покрытий, полученных импульсным током, содержание и распределение соосаждённых частиц наноалмаза в металлической матрице.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА

Для исследования использовали стандартный сульфатный элек-

тролит следующего состава: $\text{Ni}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 300 г/л, H_3BO_3 — 30 г/л, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — 50 г/л, pH-5. Концентрация УДА ($C_{\text{УДА}}$) в водном растворе электролита составляла 2 г/л. Осаждение выполняли при температуре 293–298 К прямоугольными импульсами тока с частотой (f) 50 Гц, скважностью импульсов (Q) от 2 до 50, длительностью импульсов ($t_{\text{и}}$) 0,4 мс и средней плотностью тока ($j_{\text{ср}}$) 100 А/м². Сравнение выполняли с композиционными никелевыми покрытиями, полученными с помощью постоянного тока. Характерным свойством водного раствора электролита никелирования является низкая седиментационная стойкость, что приводит к неравномерному распределению частиц УДА в металлической матрице. Для решения этой проблемы применяли механическое перемешивание водного раствора электролита в процессе электроосаждения.

Микротвёрдость покрытия измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке на индентор 0,196 Н. Испытания образцов на износ выполняли на машине трения с возвратно-поступательным движением образцов в условиях сухого трения. Пара трения сталь 45 — покрытие никеля. Испытания выполнялись под нагрузкой 1,7 Н со скоростью 0,32 м/с.

Элементный состав поверхности покрытия определяли микро-рентгеноспектральным анализом с помощью растрового электронного микроскопа JSM-64901LV (Япония) с энергодисперсионным спектрометром INCA PENTAх3 (OXFORD Instruments). Для исследования фазового состава и структуры плёнок никеля использовали рентгеновское оборудование — дифрактометр ДРОН-2.0 с применением сцинтилляционной регистрации рентгеновских лучей. Съёмка на фазовый состав никелевых плёнок осуществлялась в монохроматизированном CuK_α -излучении.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Частицы УДА размером 4–6 нм обладают сильными абсорбционными свойствами, быстро седиментируются в растворах электролитов, образуя осадок, который поднимают во взвешенное состояние интенсивным механическим перемешиванием. Под действием электрического поля к катоду движутся ионы никеля и взвешенные в растворе электролита частицы УДА, на которые адсорбируются ионы, имеющие положительный электрический заряд [6]. При прохождении двойного электрического слоя, ионы никеля разряжаются и встраиваются в кристаллическую решётку образующегося никелевого покрытия, а частицы УДА внедряются между кристаллитами металлического никеля.

При введении УДА в электролитические покрытия повышается их микротвёрдость и износостойкость [7–10]. Основной причиной этого является уменьшение размеров кристаллитов металла покры-

тия и высокая степень заполнения частицами УДА поверхности металлической матрицы. Это подтверждается результатами микро-рентгеноспектрального анализа, измерений микротвёрдости и износостойкости [11–13].

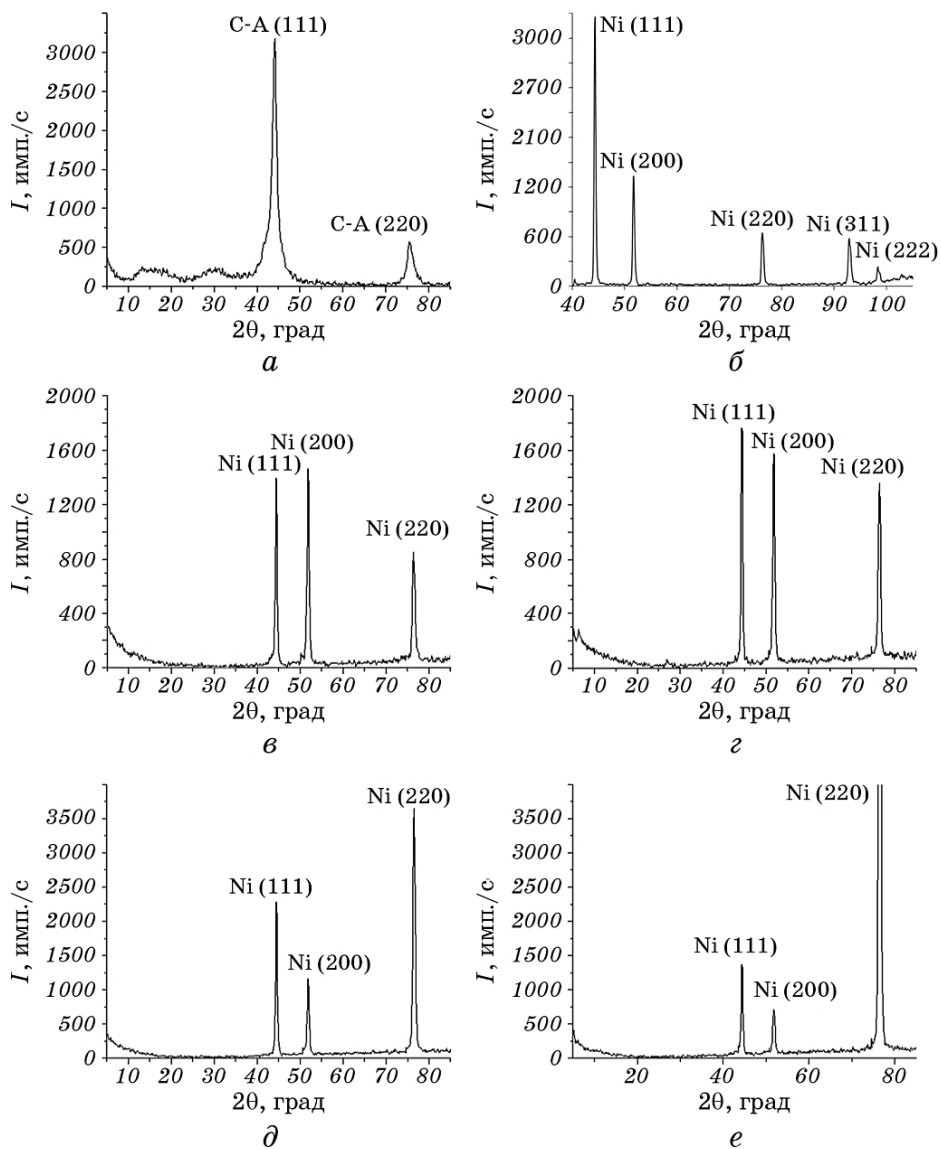


Рис. 1. Дифрактограммы УДА (а), Ni (эталон) (б), а также Ni + УДА, осаждённых с помощью как постоянного ($j = 100 \text{ А/м}^2$) (в), так и импульсного тока ($f = 50 \text{ Гц}$, $j_{\text{cp}} = 100 \text{ А/м}^2$): Ni + УДА ($Q = 2$) (г), Ni + УДА ($Q = 25$) (д), Ni + УДА ($Q = 50$) (е).

На рисунке 1, *а* приведена дифрактограмма порошка УДА, на которой присутствуют дифракционные максимумы алмазной фазы углерода без примесей. Из анализа рентгенограмм композиционных электролитических никелевых покрытий (рис. 1, *в–е*) видно, что дифракционные максимумы, соответствующие алмазной фазе углерода, накладываются на линии, соответствующие кристаллической фазе электролитического никеля, что затрудняет определение соотношения наноалмаза и никеля в покрытии. Это вызвало необходимость дальнейших исследований элементного состава покрытий.

Согласно рентгеноструктурным исследованиям для композиционного никелевого покрытия, осаждённого с помощью постоянного тока плотностью 100 А/м^2 (рис. 1, *в*), а также импульсами тока средней плотностью 100 А/м^2 , частотой следования импульсов 50 Гц и скважностью 2 (рис. 1, *г*), из водного раствора электролита с добавкой частиц УДА концентрацией 2 г/л , перераспределения интенсивности дифракционных максимумов, по сравнению с эталонным образцом (рис. 1, *б*), не произошло. Наиболее интенсивный дифракционный максимум соответствует отражению от плоскости (111).

На дифрактограммах образцов, осаждённых при большей скважности импульсов тока (25 и 50) и неизменной частоте следования импульсов тока ($f = 50 \text{ Гц}$), наблюдается перераспределение интенсивности дифракционных максимумов, соответствующих отражению от плоскостей (111) и (220), что свидетельствует о формировании в покрытии композиционного электролитического никеля аксиальной текстуры типа [110] (рис. 1, *д, е*).

Формирование аксиальной текстуры с большими кристаллографическими индексами объясняется увеличением перенапряжения от $0,63 \text{ В}$ до $0,77 \text{ В}$ для режимов осаждения с помощью постоянного тока плотностью 100 А/м^2 при введении добавки частиц УДА в водный раствор электролита концентрацией 2 г/л . Для режима осаждения с помощью импульсного тока ($j_{\text{ср}} = 100 \text{ А/м}^2$, $f = 50 \text{ Гц}$, $Q = 50$, $t_{\text{и}} = 0,4 \text{ мс}$) максимальное значение перенапряжения составляет $1,00 \text{ В}$. [14].

Выполненные исследования показали, что структура и механические свойства композиционного электролитического никелевого покрытия зависят от режима электроосаждения, содержания и распределения соосаждённых частиц наноалмаза в металлической матрице. Сравнение результатов спектрального анализа образцов КЭП, полученных с помощью постоянного тока плотностью 100 А/м^2 и импульсного тока средней плотностью 100 А/м^2 из сульфатного никелевого электролита с добавкой частиц УДА концентрацией 2 г/л , показало, что наибольшее содержание частиц УДА наблюдается в покрытии образцов, электроосаждённых с помощью импульсного тока.

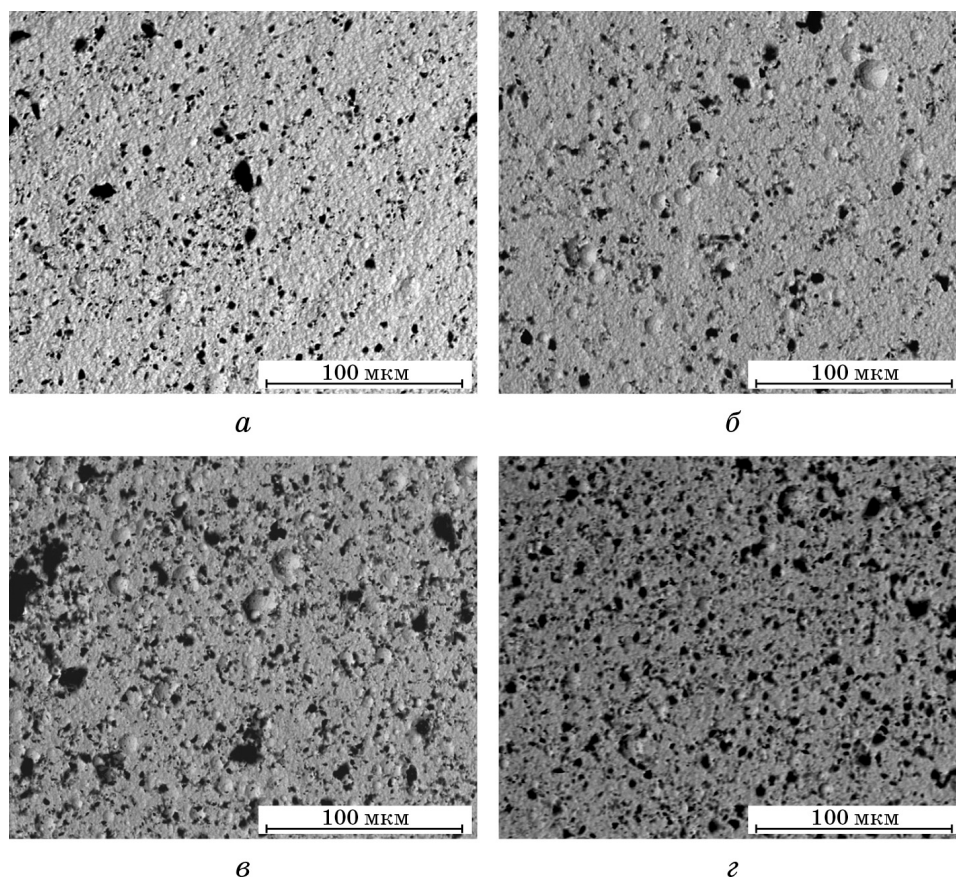


Рис. 2. Композиционные электролитические никелевые покрытия, осаждённые с помощью как постоянного тока ($j = 100 \text{ А/м}^2$) (а), так и импульсного тока ($f = 50 \text{ Гц}$, $j_{\text{ср}} = 100 \text{ А/м}^2$): $Q = 2$ (б), $Q = 25$ (в), $Q = 50$ (г).

Из фотографий поверхности КЭП (рис. 2) и результатов исследования элементного состава (рис. 3) видно, что при увеличении скважности импульсов тока от 2 до 50 при неизменной частоте следования импульсов тока 50 Гц, наблюдается увеличение содержания УДА в покрытии электроосаждённого никеля. При этом основное количество частиц УДА в покрытии регистрируется в виде темных включений (рис. 2).

Это можно объяснить тем, что прерывистый характер импульсного тока и увеличение скважности импульсов тока обуславливают высокие мгновенные плотности тока в импульсах ($j_{\text{max}} = 5000 \text{ А/м}^2$), а, следовательно, и разряд ионов никеля при более высоких значениях катодного перенапряжения ($\cong 1,00 \text{ В}$). Такой процесс благоприятствует увеличению скорости образования кристаллических

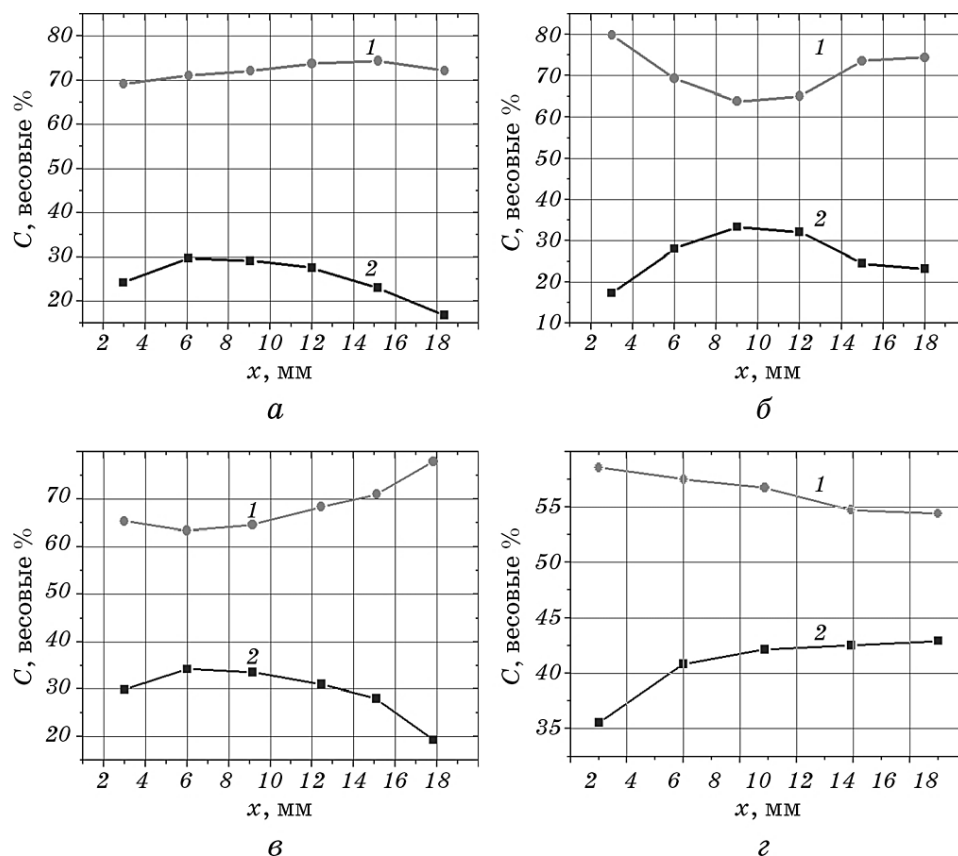


Рис. 3. Изменение концентрации (C , весовые %) и распределение частиц УДА, содержащихся в КЭП, при сканировании по поверхности образца на расстоянии x (мм); постоянный ток при осаждении ($j = 100 \text{ А/м}^2$) (а), импульсный ток ($f = 50 \text{ Гц}$, $j_{\text{ср}} = 100 \text{ А/м}^2$): $Q = 2$ (б), $Q = 25$ (в), $Q = 50$ (г); 1 — Ni, 2 — С.

зародышей и формированию мелкокристаллической структуры покрытия.

Плотность распределения частиц на поверхности композиционного электролитического покрытия определяли как отношение поверхности занимаемой частицами УДА (S_d) и поверхности, на которой они распределены (S). Степень заполнения поверхности катодного покрытия частицами УДА выражена в процентах и приведена в таблице.

Увеличение содержания частиц УДА и более равномерное их распределение в покрытии приводит к формированию мелкокристаллических, более плотноупакованных покрытий, что определило повышение механических характеристик КЭП. Из результатов

ТАБЛИЦА. Зависимость микротвёрдости и износостойкости поверхности композиционных электролитических никелевых покрытий от режимов осаждения.

	Режим осаждения			Средний износ, мг/ч	$\frac{S_d}{S}$, %	$C_{УДА}$, весовые %	H_μ , МПа
	j , А/м ²	f , Гц	Q				
Постоянный ток	100	–	–	1,8	10,8	16–30	1800±40
			2	1,3	11,3	17–33	2530±30
Импульсный ток	100	50	25	1,0	11,9	19–34	2795±30
			50	0,6	12,4	35–43	3177±30

измерения микротвёрдости и испытаний образцов на износ, приведённых в таблице, следует, что покрытия никеля, электроосаждённые с помощью постоянного тока, за 5 часов износа теряют 10% своей массы. При переходе от режима осаждения с помощью постоянного тока к импульсному режиму осаждения частотой 50 Гц и скважностью импульсов равной 2 микротвёрдость покрытий увеличивается на 35–40%, а износ составляет 7%. При увеличении скважности импульсов тока от 2 до 50 микротвёрдость увеличивается на 20–25%, а износ уменьшается до 3%.

Таким образом, увеличение содержания соосаждённых частиц УДА в никелевом покрытии, полученном с помощью импульсного тока, позволяет формировать композиционные электролитические покрытия на основе никеля с повышенной микротвёрдостью и износостойкостью.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Г. К. Буркат, В. Ю. Долматов, *Физика твёрдого тела*, **46**, № 4: 685 (2004).
2. Г. К. Буркат, В. Ю. Долматов, Е. Osawa, Е. А. Орлова, *Сверхтвёрдые материалы*, № 2: 43 (2010).
3. В. Ю. Долматов, Г. К. Буркат, *Сверхтвёрдые материалы*, № 1: 84 (2000).
4. В. Ю. Долматов, *Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза* (Санкт-Петербург: Изд. СПбГПУ: 2003).
5. G. K. Burkat, T. Fujimura, V. Yu. Dolmatov, E. A. Orlova, and M. V. Veretennikova, *Diamond and Related Materials*, **14**, No. 8: 1761 (2005).
6. Г. К. Буркат, В. Ю. Долматов, *Гальванотехника и обработка поверхности*, № 2: 35 (2001).
7. G. A. Chiganova and L. E. Mordvinova, *Inorganic Materials*, **47**, No. 7: 717 (2011).
8. L. Wang, Y. Gao, Q. Xue, H. Liu, and T. Xu, *Mater. Sci. Eng. A*, **390**: 313 (2005).
9. H. Matsubara, Y. Abe, Y. Chiba, H. Nishiyama, N. Saito, K. Hodouchi, and

- Y. Inoue, *Electrochimica Acta* **52**: 3047 (2007).
10. X. He, Y. Wang, X. Sun, and L. Huang, *Nanosci. Nanotechnol. Lett.*, **4**, No. 1: 48 (2012).
 11. В. В. Дудкіна, *Фізика і хімія твердого тіла*, **14**, № 3: 644 (2013).
 12. В. О. Заблудовський, Е. П. Штапенко, В. В. Дудкіна, О. С. Терещенко, *Спосіб отримання нікелевих гальванічних покриттів, модифікованих наноалмазами*, Патент України № 87842 (С25D15/00) (Опубл. 25.02.2014, бюл. № 4).
 13. В. О. Заблудовський, Е. П. Штапенко, В. В. Дудкіна, О. В. Зражевський, *Спосіб отримання металевих покриттів, модифікованих наноалмазами*, Патент України № 88647 (С25D 15/00) (Опубл. 25.03.2014, бюл. № 6).
 14. В. А. Заблудовский, Н. А. Костин, В. И. Каптановский, *Электрохимия*, **26**, вып. 7: 861 (1990).

REFERENCES

1. G. K. Burkat and V. Yu. Dolmatov, *Fizika Tverdogo Tela*, **46**, No. 4: 685 (2004) (in Russian).
2. G. K. Burkat, V. Yu. Dolmatov, E. Osawa, and Ye. A. Orlova, *Sverkhtverdye Materialy*, No. 2: 43 (2010) (in Russian).
3. V. Yu. Dolmatov and G. K. Burkat, *Sverkhtverdye Materialy*, No. 1: 84 (2000) (in Russian).
4. V. Yu. Dolmatov, *Ultradispersnye Almazы Detonatsionnogo Sinteza* (Sankt-Petersburg: Izd. SPbGPU: 2003) (in Russian).
5. G. K. Burkat, T. Fujimura, V. Yu. Dolmatov, E. A. Orlova, and M. V. Veretennikova, *Diamond and Related Materials*, **14**, No. 8: 1761 (2005).
6. G. K. Burkat and V. Yu. Dolmatov, *Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti*, No. 2: 35 (2001) (in Russian).
7. G. A. Chiganova and L. E. Mordvinova, *Inorganic Materials*, **47**, No. 7: 717 (2011).
8. L. Wang, Y. Gao, Q. Xue, H. Liu, and T. Xu, *Mater. Sci. Eng. A*, **390**: 313 (2005).
9. H. Matsubara, Y. Abe, Y. Chiba, H. Nishiyama, N. Saito, K. Hodouchi, and Y. Inoue, *Electrochimica Acta* **52**: 3047 (2007).
10. X. He, Y. Wang, X. Sun, and L. Huang, *Nanosci. Nanotechnol. Lett.*, **4**, No. 1: 48 (2012).
11. V. V. Dudkina, *Fizyka i Khimiya Tverdogo Tila*, **14**, No. 3: 644 (2013) (in Ukrainian).
12. V. O. Zabludovs'kyi, E. P. Shtapenko, V. V. Dudkina, and O. S. Tereshchenko, *Sposib Otrymannya Nikelevykh Gal'vanichnykh Pokryttiv, Modyfikovanykh Nanoalmazamy*, Patent of Ukraine No. 87842 (S25D15/00) (Publ. 25.02.2014, Bull. No. 4) (in Ukrainian).
13. V. O. Zabludovs'kyi, E. P. Shtapenko, V. V. Dudkina, and O. V. Zrazhevs'kyi, *Sposib Otrymannya Metalevykh Pokryttiv, Modyfikovanykh Nanoalmazamy*, Patent of Ukraine No. 88647 (C25D 15/00) (Publ. 25.03.2014, Bull. No. 6) (in Ukrainian).
14. V. A. Zabludovskiy, N. A. Kostin, and V. I. Kaptanovskiy, *Elektrokhimiya*, **26**, Iss. 7: 861 (1990) (in Russian).